

Docket No.: 53643-016

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of	:	Customer Number: 20277
	:	
Hajime KIYOKAWA , et al.	:	Confirmation Number:
	:	
Serial No.:	:	Group Art Unit:
	:	
Filed: April 13, 2004	:	Examiner:
	:	
For: METHOD FOR PRODUCING CONDUCTIVE PARTICLES	:	

**CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop CPD
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No. JP2003-114959, filed April 18, 2003

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY


Michael E. Fogarty
Registration No. 36,139

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 MEF:mcw
Facsimile: (202) 756-8087
Date: April 13, 2004
WDC99 906762-1.053643.0010

53643-016
H. KIYOKAWA et al
April 13, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 1 8 日
Date of Application:

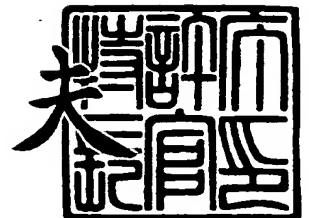
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 1 4 9 5 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 1 4 9 5 9]

出 願 人 清 川 メ ッ キ 工 業 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 4 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 6 9 1 8

【書類名】 特許願

【整理番号】 IP0KM02003

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C23C 18/54

【発明者】

 【住所又は居所】 福井県福井市和田中 1 丁目 4 0 4

 【氏名】 清川 肇

【発明者】

 【住所又は居所】 福井県福井市大東 1 丁目 8 - 2 5

 【氏名】 福岡 清人

【特許出願人】

 【識別番号】 390036364

 【氏名又は名称】 清川メッキ工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100072431

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 石井 和郎

【選任した代理人】

 【識別番号】 100117972

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 河崎 眞一

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 066936

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性微粒子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機材料または無機材料の微粒子を無電解めっき浴中で攪拌しながら、塩化パラジウムおよび塩酸を主成分とする溶液を投入することにより、前記微粒子の表面にパラジウム触媒を担持させると同時に無電解めっきを行い、不連続な無電解めっき皮膜を有する導電性微粒子を得る工程を含む導電性微粒子の製造方法。

【請求項2】 前記溶液における塩化パラジウムの濃度が0.3～10 g/Lである請求項1記載の導電性微粒子の製造方法。

【請求項3】 前記不連続な無電解めっき皮膜が、前記微粒子の大部分に直接または前記無電解めっき皮膜を介して接触する三次元的に連なりかつ水分子、ヒドロキシイオン、ナトリウムイオンまたはカリウムイオンの透過および拡散を許容する空隙部を有する請求項1記載の導電性微粒子の製造方法。

【請求項4】 前記無機材料が、Cu、Ni、Al、Fe、Ag、MoおよびWよりなる群から選択される少なくとも一種またはその合金である請求項1記載の導電性微粒子の製造方法。

【請求項5】 前記無機材料が、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 $Ni(OH)_2$ および $Ca(OH)_2$ よりなる群から選択される少なくとも一種である請求項1記載の導電性微粒子の製造方法。

【請求項6】 前記無電解めっき皮膜が、Ni、Ni-P、Ni-B、Cu、Ni-PTFE複合皮膜およびCu-PTFE複合皮膜よりなる群から選択される少なくとも一種である請求項1記載の導電性微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、導電性微粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

微粒子に導電性皮膜を付与する技術は、半導体チップおよび液晶パネルなどの接合に用いられる異方導電性粒子、電磁波シールド用導電塗料、ならびに高出力型二次電池用電極材料など、さまざまな分野で注目されている。

【0003】

導電性を有しない材料および導電性の低い材料に無電解めっきを行う場合、一般的に、浸漬脱脂工程、表面調整工程、エッチング工程および触媒付与工程などの前処理工程を経てから無電解めっき工程を行うことが多い。

【0004】

このうち、触媒付与工程としては、塩化第一スズおよび塩酸を用いるセンシタライジング処理と、塩化パラジウムおよび塩酸を用いるアクチベーション処理とを、水洗を介して数回繰り返す方法や、スズおよびパラジウムのコロイド物質を用いるキャタライジング処理と、塩酸または硫酸などを用いる脱スズの活性化処理とを、水洗を介して数回繰り返す方法が一般的である（例えば特許文献1）。

【0005】

【特許文献1】

特開 2000-294236 号公報

【0006】

これらの方法はいずれも、還元力を有する2価のスズイオンを共存させることによりパラジウムイオンを金属パラジウムに還元し、触媒活性を発現させるという機構に基づくものである。また、銅上へニッケルめっきを施す場合のように、電位的に貴な金属上に卑な金属めっき皮膜を形成する場合にも、上記のような触媒付与工程を用いる場合がある。

【0007】

導電性微粒子は、例えば上記のような無電解めっき法により製造することが可能であるが、従来の手順では前処理工程が煩雑であるのみならず、ある工程で得られる処理液の次工程への持ち込みを防ぐために、例えば水洗およびろ過などの作業を繰り返し行う必要が生じるため、多くの時間を必要としていた。

【0008】

また、導電性微粒子を構成する材料である微粒子は、 $0.2 \sim 0.5 \text{ m}^2/\text{g}$

程度の非常に大きな比表面積を有するため、例えば 100 g の微粒子の表面積は最大で 5000 dm^2 となり、一般のめっきの常識範囲を超える。このため、通常の触媒付与工程では吸着するパラジウムの量が不足し、無電解めっき皮膜を形成しにくいばかりか、浴比を考慮して大量の処理液を使用すれば、高価な触媒化処理液を一回の処理で消費するため、コスト的にも大きな負担がかかるという問題があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、上述のような問題点に鑑みてなされたものであり、無電解めっきの前処理工程を簡略化し、短時間のうちに低コストで導電性微粒子を製造する方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明は、有機材料または無機材料の微粒子を無電解めっき浴中で攪拌しながら、塩化パラジウムおよび塩酸を主成分とする溶液を投入することにより、前記微粒子の表面に触媒を担持させると同時に無電解めっきを行い、不連続な無電解めっき皮膜を有する導電性微粒子を得る工程を含む導電性微粒子の製造方法に関する。

【0011】

前記溶液における塩化パラジウムの濃度が 0.3 ~ 10 g/L であるのが好ましい。

また、前記不連続な無電解めっき皮膜が、前記微粒子の大部分に直接または前記無電解めっき皮膜を介して接触する三次元的に連なりかつ水分子、ヒドロキシイオン、ナトリウムイオンまたはカリウムイオンの透過および拡散を許容する空隙部を有するのが好ましい。

【0012】

前記無機材料が、Cu、Ni、Al、Fe、Ag、Mo および W よりなる群から選択される少なくとも一種またはその合金であるのが好ましい。

また、前記無機材料は、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ であるのが好ましい。

) 2よりなる群から選択される少なくとも一種であるのも好ましい。

さらに、前記無電解めっき皮膜が、Ni、Ni-P、Ni-B、Cu、Ni-PTFE複合皮膜およびCu-PTFE複合皮膜よりなる群から選択される少なくとも一種であるのが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明に係る導電性微粒子の製造方法においては、有機材料または無機材料の微粒子を無電解めっき浴中で攪拌しながら、塩化パラジウムおよび塩酸を主成分とする溶液を投入することにより、前記微粒子の表面に触媒を担持させると同時に無電解めっきを行い、不連続な無電解めっき皮膜を有する導電性微粒子を得る。

【0014】

無電解めっき工程において、塩化パラジウムを主成分とする溶液は、微粒子を単分散させるために界面活性剤を添加して攪拌しているめっき浴中に投入するため、パラジウムイオンの分散を素早く進行させることができ、かつ、微粒子の表面積が大きいいためパラジウムイオンの微粒子の表面への吸着も分散とほぼ同時に進行させることができる。

【0015】

ここで、本発明に係る導電性微粒子の製造方法は、2価のスズイオンが共存していないことを特徴としている。瞬時に分散および吸着されたパラジウムイオンは、無電解めっき浴中に含まれる還元剤により還元されるため、スズイオンは不要となるのである。このため、本発明においては、センシタイジング処理およびアクチベーション処理を繰り返し行う工程を省略することが可能となる。

【0016】

本発明における導電性微粒子の材料となる微粒子は、有機材料または無機材料で構成される。この微粒子の平均粒径は本発明における無電解めっきを妨げることのない範囲であれば特に制限されることはない。特に上限については、粒径が大きいほどめっきし易いため、特に制限はない。一方、下限については、数 μm ～数十 μm 、例えば5～20 μm であってもよい。

【0017】

また、有機材料としては、例えば、カーボン、グラファイト、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂、ポリアミド、ポリスルホン、AS樹脂、ポリスチレン、塩化ビニリデン樹脂、ポリフェニレンエーテル、メチルペンテン樹脂、メタクリル酸樹脂およびベンゾグアナミン樹脂などが挙げられる。

【0018】

また、無機材料としては、例えばCu、Ni、Al、Fe、Ag、MoおよびWなどが挙げられ、これらはそれぞれ単独で、または任意に組み合わせて用いることができる。また、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 $Ni(OH)_2$ および $Ca(OH)_2$ などの酸化物および水酸化物も挙げられ、これらもそれぞれ単独で、または任意に組み合わせて用いることができる。

【0019】

次に、本発明において用いる無電解めっき浴について説明する。

まず、金属イオンの供給には、例えば硫酸塩、スルファミン酸塩および塩化物などの金属塩を用いることができ、その金属イオン濃度は5～20 g/Lであるのが望ましい。

また、錯化剤としては、例えばグリシン、エチレンジアミン、アンモニウム、EDTA、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、乳酸、グルコン酸および金属塩など、金属イオンに対して錯化作用を有する化合物全般を用いることができ、その濃度は5～50 g/Lであるのが望ましい。

【0020】

さらに、還元剤としては、例えば次亜リン酸ナトリウム、水素化ほう素ナトリウム、水素化ほう素カリウム、ジメチルアミンボランおよびヒドラジンなどを用いることができ、その濃度は5～100 g/Lであるのが望ましい。還元剤の種類により、無電解めっき浴のpHは異なり、例えば次亜リン酸ナトリウムであればpH 6～10、水素化ほう素ナトリウムであればpH 7～13、ヒドラジンであればpH 9～12などが望ましい。

【0021】

本発明においては、上述のような有機材料または無機材料の微粒子を無電解めっき浴中で攪拌しながら、塩化パラジウムおよび塩酸を主成分とする溶液を投入する。

ここで、攪拌の条件としては、100～700 rpmの攪拌速度、および20～180分間の攪拌時間が好ましい。なお、めっき浴の温度は、例えば常温～90℃の範囲など、めっき浴の種類などによって異なり、当業者であれば適宜調整することができる。

【0022】

ここで投入する塩化パラジウムおよび塩酸を主成分とする溶液について説明する。この溶液は、塩化パラジウムおよび塩酸を含んでいればよく、無電解めっき浴に投入した際に、無電解めっき浴中の塩化パラジウム濃度が低くなり過ぎないように、当業者であれば適宜選択することができる。なかでも、最大で通常のアクチベーション処理液濃度の10倍以上に相当するという理由から、前記溶液における塩化パラジウムの濃度が0.3～10 g/Lであるのが好ましい。さらには、0.3～5 g/Lであるのが好ましい。

【0023】

本発明においては、微粒子を単分散させるための攪拌を行っているため、高濃度の溶液を少量投入した場合でも、パラジウムイオンの分散および吸着が可能となる。したがって、前記溶液の投入量も、通常のアクチベーション処理に用いる量よりも大幅に少なくすることができ、本発明にかかる導電性微粒子の製造方法が低コストであることがわかる。

【0024】

このような操作を行うことにより、前記微粒子の表面に触媒を担持させると同時に無電解めっきを行い、不連続な無電解めっき皮膜を有する導電性微粒子を得ることができる。

【0025】

ここで、上記のような本発明に係る製造方法によれば、前記不連続な無電解めっき皮膜は、前記微粒子の大部分に直接または前記無電解めっき皮膜を介して接触する三次元的に連なりかつ水分子、ヒドロキシイオン、ナトリウムイオンまた

はカリウムイオンの透過および拡散を許容する空隙部を有する。

【0026】

上述のように、塩化パラジウムおよび塩酸を主成分とする溶液の投入は、パラジウムを瞬時に分散させて、微粒子の表面へ吸着させることが可能であるが、吸着均一性は必ずしも高くはないので、無電解めっきの核としては活性点が通常よりやや少なく、めっき皮膜の連続性が低下する。しかし、このめっき皮膜の不連続性が多孔性であるため、水分子、ヒドロキシイオン、ナトリウムイオンまたはカリウムイオンなどイオン半径の大きい物質の透過および拡散が実現される。

【0027】

前記無電解めっき皮膜としては、Ni、Ni-P、Ni-B、Cu、Ni-P TFE複合皮膜およびCu-P TFE複合皮膜よりなる群から選択される少なくとも一種であるのが好ましい。

以下に、実施例を用いて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの方に限定されるものではない。

【0028】

【実施例】

《実施例1》

本実施例においては、無機材料の微粒子である平均粒径 $10\mu\text{m}$ の球状銅粉末に、ニッケルめっきを施した。無電解めっき浴としては、以下に示す組成を有するものを用いた。

【0029】

硫酸ニッケル	22.0 g/L
グリシン	33.3 g/L
次亜リン酸ナトリウム	23.3 g/L
水酸化ナトリウム	12.3 g/L
界面活性剤	10 mL/L
pH	9.5

【0030】

以上の条件を満たす3Lのめっき浴を60℃で建浴し、銅粉末50gを直接投

入した。すなわち、浸漬脱脂工程、表面調整工程およびエッチング工程などの前処理工程は一切行わなかった。銅粉末を投入した後、毎分500回転の速度でプロペラ攪拌を10分間行い、そこへ塩化パラジウムおよび塩酸を主成分とする溶液（アクチベーター、塩化パラジウム濃度2 g/L）を20 mL投入した。

【0031】

この投入とともに、瞬時に発泡が始まり、パラジウムイオンの還元およびニッケルめっきが進行し始めた。発泡が終了するまで約30分間、毎分500回転の速度でプロペラ攪拌を継続し、発泡終了後攪拌を停止した。吸引ろ過器を用いてろ過および水洗を3回繰り返した後、80℃で1時間、温風で乾燥した。このようにして本発明に係る導電性微粒子1を得た。

【0032】

[評価]

ここで、導電性微粒子例1の電子顕微鏡写真を図1に示す。図1から明らかに、無機材料の微粒子である銅粉末粒子の表面には、不連続なニッケルめっき皮膜が形成されている。この不連続めっき皮膜は、水分子、ヒドロキシイオン、ナトリウムイオンまたはカリウムイオンの透過および拡散を許容する。

【0033】

《比較例1》

次に、実施例1と同じロットの銅粉末50 gを、30 g/Lの塩化第一スズおよび15 mL/Lの塩酸を含むセンシタイザー300 mLに、25℃で3分間浸漬した後、水洗およびろ過を行う工程、ならびに0.2 g/Lの塩化パラジウムおよび4 mL/Lの塩酸を含むアクチベーター1.5 Lに銅粉末を25℃で3分間浸漬した後、水洗およびろ過を行う工程を行った。これらの処理工程はそれぞれ2回繰り返した。

【0034】

アクチベーターは当初濃い褐色を呈していたが、処理後には薄い褐色となり、塩化パラジウム濃度は0.30 g/Lから0.13 g/Lにまで低減し、大量のパラジウムイオンが消費された。通常の触媒化処理工程においてはパラジウムイオンの濃度変化は微小であるため、アクチベーターは繰り返し使用されるが、こ

のような使用方法においては繰り返し使用の限界を超えてしまったため、本アクチベーターは廃棄せざるを得なかった。

【0035】

このようにセンシタイジング処理およびアクチベーション処理の前処理を行った銅粉末を、実施例1で示した組成のめっき浴中に毎分500回転の速度で攪拌しながら投入した。攪拌は30分間行っても発泡は見られなかったが、攪拌を終了し、実施例1と同様にろ過、水洗および乾燥を行った。このようにして比較用導電性微粒子1を得た。

【0036】

【評価】

ここで得た比較用導電性微粒子1の電子顕微鏡写真を図2に示す。図2から明らかなように、比較用導電性微粒子1の表面には、ほとんどめっき皮膜が形成されなかった。めっき皮膜が形成されていないことは、ICPによる分析結果からも確認された。

【0037】

【発明の効果】

以上のように、本発明にしたがって、有機材料または無機材料の微粒子を無電解めっき液中で攪拌しながら塩化パラジウムを主成分とする溶液を投入し、触媒付与工程と無電解めっき工程を同時に進行させて導電性微粒子を得る方法によれば、無電解めっきの前処理工程を簡略化し、短時間のうちに低コストで導電性微粒子を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

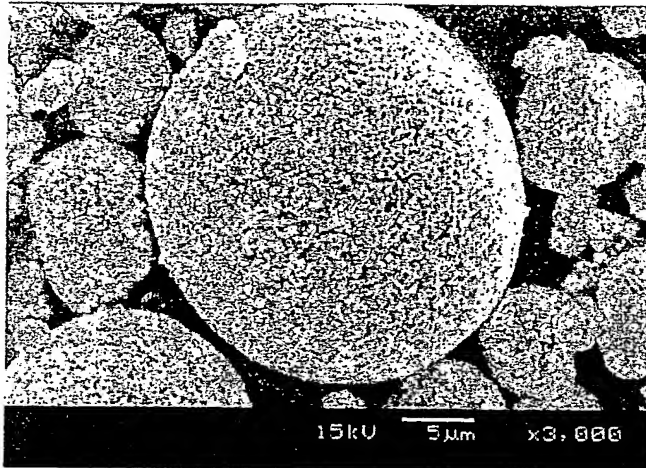
本発明の実施例1で得た導電性微粒子の電子顕微鏡写真である。

【図2】

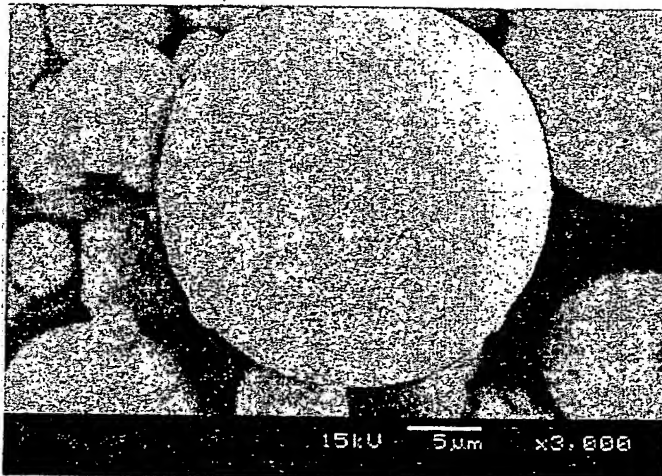
本発明の比較例1で得た導電性微粒子の電子顕微鏡写真である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 無電解めっきの前処理工程を簡略化し、短時間のうちに低コストで導電性微粒子を製造する方法を提供する。

【解決手段】 有機材料または無機材料の微粒子を無電解めっき浴中で攪拌しながら、塩化パラジウムおよび塩酸を主成分とする溶液を投入することにより、前記微粒子の表面に触媒を担持させると同時に無電解めっきを行い、不連続な無電解めっき皮膜を有する導電性微粒子を得る。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1. 1 4 9 5 9
受付番号	5 0 3 0 0 6 5 0 8 1 9
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 4 月 2 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 4月18日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 1 4 9 5 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 0 0 3 6 3 6 4]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 6 月 1 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

福井市和田中1丁目414番地

氏 名

清川メッキ工業株式会社